Über

Amidophenyltriazol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Julius Benack

aus Worms am Rhein.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

Über

Amidophenyltriazol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Julius Benack

aus Worms am Rhein.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

Meinem lieben Onkel in Dankbarkeit

gewidmet.

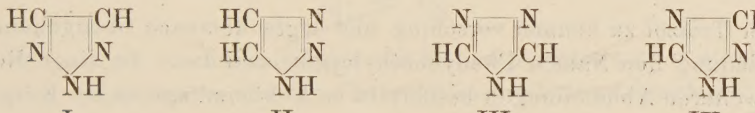
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534911_0065

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. J. Thiele, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. Ritter Adolf von Baeyer, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Die Fünfringe von der allgemeinen Formel $C_2N_3H_3$, die Kohlenstoff und Stickstoff wechselseitig gebunden enthalten, sind in 4 Isomeren denkbar:

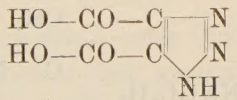


I. II. III. IV.

I und III sind symmetrisch, während II und IV unsymmetrisch sind. Isomerien zwischen I und II resp. III und IV sind nur gekannt, wenn der Wasserstoff der Imidgruppe substituiert ist. Wurden diese Körper I, II, III und IV in ihren Grundformen darzustellen versucht, so fiel I mit II und III mit IV zusammen.

Verbindungen der ersten Art, I, sind von v. Pechmann[1]) bearbeitet worden und werden Osotriazole genannt. Auch Bamberger und de Gruyter[2]) haben sich mit deren Darstellung beschäftigt.

Abkömmlinge, die sich vom Typus II ableiten, glaubt Bladin[3]) durch Oxydation des Azimidotoluols erhalten zu haben. Es entstand dabei eine Triazoldicarbonsäure, der er folgende Konstitution zuschrieb:



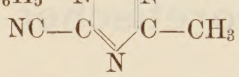
Durch vorsichtiges Erhitzen im Kohlensäurestrom stellte er das zugehörige freie Triazol[4]) dar.

---

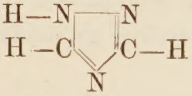
1) Annalen 262, 265.
2) Berichte XXVI, 2783.
3) Berichte XXVI, 545.
4) Berichte XXVI, 2736.

Von den anderen beiden oben erwähnten Isomeren III und IV sind von Andreocci sowie von Bladin Derivate dargestellt worden, die als Pyrrodiazole sowie als Triazole bezeichnet wurden. Die letztere Benennung ist dann allgemein für dieselben angenommen worden.

In seiner Abhandlung: „Über Verbindungen, die sich vom Dicyanphenylhydrazin ableiten", erwähnt Bladin[1]) einen Körper, den er durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder von Brenztraubensäure auf Dicyanphenylhydrazin erhielt und dem er folgende Konstitution zuschrieb:

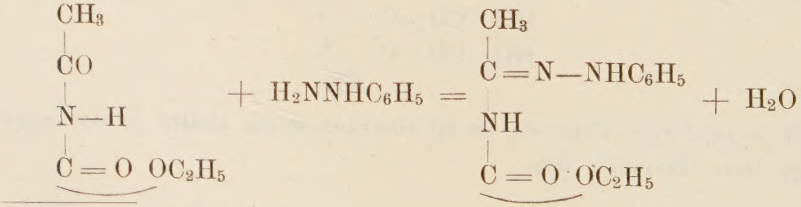


Er leitete ihn ab von einem bis dahin noch unbekannten Körper:



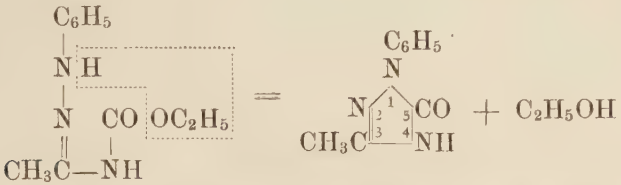
den er Triazol zu nennen vorschlug und legte demnach obengenannter Verbindung den Namen Phenylmethylcyantriazol bei. In einer Reihe von weiteren Abhandlungen beschreibt er Abkömmlinge dieses Körpers, die sich sämtlich vom Dicyanphenylhydrazin ableiten. Er zeigte, dass ebenso wie Essigsäureanhydrid auch Propionsäure-, Buttersäure- und Isobuttersäure-Anhydrid[2]) wirken und so Derivate des Triazols entstehen. Ausserdem erhielt er durch Einwirkung von aromatischen und aliphatischen Aldehyden[3]) auf Dicyanphenylhydrazin Kondensationsprodukte, die durch gelinde Oxydation in Triazolverbindungen übergeführt wurden. Auch vermittels Acetessigester[4]) stellte er oben genanntes Phenylmethylcyantriazol her. Das freie Triazol selbst erhielt Bladin durch Erhitzen der Triazolcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt.

Verbindungen, die sich vom Pyrrodiazol ableiten, erwähnt Andreocci.[5]) Er erhielt sie z. B. durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylurethan:

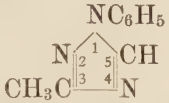


1) Berichte XIX, 2958.
2) Berichte XXV, 174.
3) Berichte XXV, 183.
4) Berichte XXV, 189.
5) Berichte XXII, III, 737.

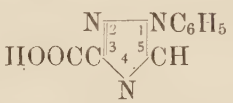
Es entstand hierbei das Phenylhydrazon des Acetylurethans, das sich seinerseits wieder durch Alkoholabspaltung in ein Derivat des Pyrrodiazols verwandelte:



Er nannte diesen Körper (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrrodiazolon. Durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor[1]) erhielt er daraus das (1)-Phenyl-(3)-methyl-pyrrodiazol:

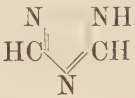


Oxydierte er diesen Körper mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, so erhielt er die (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazolcarbonsäure:



die sich als identisch erwies mit der von Bladin erwähnten Carbonsäure. Bladin hatte dieselbe erhalten durch Austreiben eines Carboxyls aus der Dicarbonsäure und ausserdem durch Verseifung des Phenylcyantriazols.

Aus der Identität der beiden Carbonsäuren schloss Andreocci, dass sich dieselben von dem gleichen Fünfringe

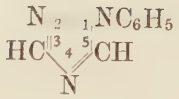


ableiteten, den man Pyrrodiazol oder Triazol nennen könne. Der Name Pyrrodiazol scheine deswegen geeigneter, da durch ihn auf die Beziehungen dieser Körper zum Pyrrol hingewiesen würde.

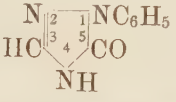
Andreocci bestreitet jedoch die Stellung des Carboxyls in der oben genannten Carbonsäure, indem er ihm die Stelle 3 anweist, während Bladin sich für die Stellung 5 entscheidet.

Die (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazolcarbonsäure verliert durch Erhitzen das Carboxyl und geht in (1)-Phenylpyrrodiazol über, welches der Formel

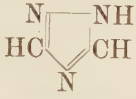
1) Berichte XXV, 225.



entspricht. Dieses (1)-Phenylpyrrodiazol stimmte überein mit demjenigen, welches er durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf (1)-Phenyl-(5)-pyrrodiazolon erhalten hatte:



Andreocci hält das Phenylpyrrodiazol und das von Bladin erhaltene Phenyltriazol für identisch. Das freie Pyrrodiazol

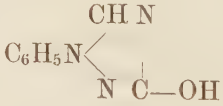


erhielt er durch Erhitzen der Pyrrodiazolcarbonsäure und ferner durch Oxydation von (1)-Phenylpyrrodiazolon.

Einige Zeit danach beschäftigten sich Bamberger und de Gruyter[1]) mit Untersuchungen über die Konstitution der für das Dicyanphenylhydrazin von Bladin aufgestellten Formel. Sie waren jedoch anderer Ansicht über dieselbe und erklärten sich für diejenige Form der Konstitution des Dicyanphenylhydrazins, die bereits der Entdecker dieses Körpers, E. Fischer,[2]) vorbehaltlich für denselben aufgestellt hatte. Infolgedessen musste auch in den Konstitutionsformeln für die sich daraus ableitenden Triazolverbindungen eine Änderung eintreten. Beide Forscher erklärten sich für die von Andreocci aufgestellten Formeln.

Bamberger und de Gruyter fanden auch eine neue Synthese zur Darstellung von Triazolverbindungen, indem sie das Dicyanphenylhydrazin durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Flaveanwasserstoff gewannen.

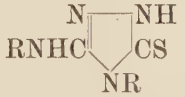
O. Widmann[3]) erhielt Triazolderivate, indem er Phenylsemicarbazid mit starker Ameisensäure kochte. Er erhielt so das 1-Phenyl-3-oxy-1.2.4-triazol



1) Berichte XXVI, 2385.
2) Annalen 190, 142.
3) Berichte XXVI, 2612.

welches durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Phenyltriazol überführte. Im Anschluss an diese Abhandlung knüpft er Betrachtungen[1]) an über die beiden von Bladin und von Andreocci aufgestellten verschiedenen Konstitutionsformeln für die Triazolderivate. Er erklärt sich auf Grund seiner eigenen Untersuchungen für die Ansichten Andreoccis.

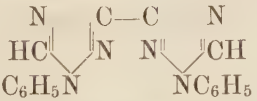
Martin Freund und S. Wischewiansky[2]) untersuchten das Verhalten des Phosgens gegenüber einigen Sulfoharnstoffen vom Typus R—NH—CS—NH—NH—CS—NHR, die durch Einwirkung von Senfölen auf Hydrazine entstehen. Die Carbonylgruppe trat bei diesen Versuchen nicht substituierend in das Molekül der Harnstoffe ein, sondern es wurde letzteren ein Molekül Schwefelwasserstoff unter Bildung wohlcharakterisierter Basen entzogen. Die Entdecker glaubten nicht fehl zu gehen, wenn sie diese Basen als Derivate des Triazols auffassten:



respektive

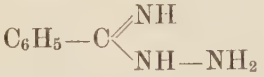
Diese Versuche können jedoch noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden.

Emil Fischer und Franz Müller[3]) berichten über einige von ihnen dargestellte Ditriazolverbindungen. Sie erhielten durch Kochen von Cyanphenylhydrazin mit der vierfachen Menge reiner Ameisensäure das Bis-phenyltriazol von der Formel $C_{16}N_6H_{12}$:



Andere von ihnen dargestellte Ditriazolverbindungen stimmten mit denen von Bladin bereits beschriebenen überein.

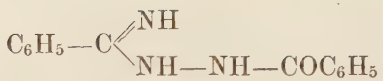
Pinner[4]) erhielt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzenylhydrazidin $C_7H_9N_3$, dessen Konstitution folgende ist:



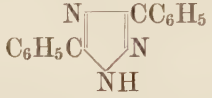
das Benzoyl-Benzenylhydrazidin:

---

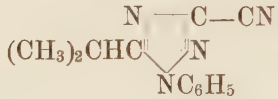
1) Berichte XXVI, 2617 ff.
2) Berichte XXVI, 2877.
3) Berichte XXVII, 185.
4) Berichte XXVII, 984 ff.



Dieses ging beim Erhitzen auf 120° unter Abspaltung von Wasser über in das Diphenyltriazol von der Formel:



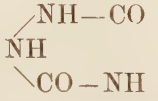
O. Widmann[1]) stellte das (3)-Cyan-(5)-isopropyl-(1)-phenyl-1, 2, 4-triazol



dar. Betreff der Auffassung über die Konstitution der Triazolverbindungen erklärte er sich für die Ansichten Bamberger's und de Gruyter's.

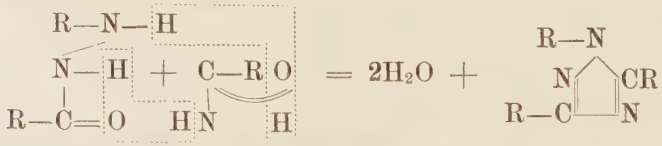
Pinner und Caro[2]) stellten weitere Triazolverbindungen dar, so das Diphenyltriazol, Phenyltolyltriazol, Ditolyltriazol etc.

G. Pellizzari und Cuneo[3]) erhielten durch Einwirkung von Hydrazin auf Harnstoff das Urazol $C_2H_3N_3O_2$:



Durch Erhitzen desselben mit Phosphorpentasulfid auf 180—200° entstand hieraus das Triazol $C_2H_3N_3$.

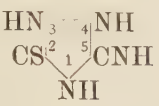
G. Pellizzari[4]) gibt eine neue Darstellungsweise von Triazolderivaten an, indem er Hydrazide auf Amine einwirken lässt nach der allgemeinen Gleichung:



So stellte er das freie Triazol her durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von Formylhydrazid mit Formamid. Phenyltriazol erhielt er aus Formylphenylhydrazid und Formamid.

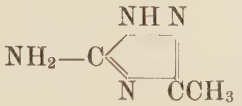
1) Berichte XXVII, 1962.
2) Berichte XXVII, 3273.
3) Berichte XXVII, Ref. 407.
4) Berichte XXVII, Ref. 801.

Martin Freund und Hans Imgart[1]) stellten schwefelhaltige Abkömmlinge des Triazols dar. Die Verbindung:

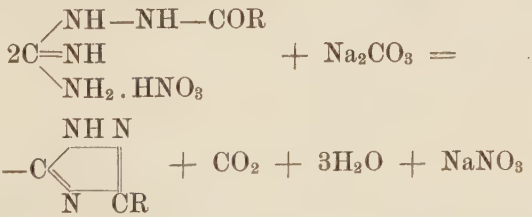


bezeichnen sie als Imidothiourazol.

Thiele und Heidenreich[2]) erhielten Triazolverbindungen aus dem Acetylderivat des Amidoguanidins, indem sie das Nitrat desselben mit Soda behandelten. Sie erhielten so das Amidomethyltriazol



Manchot[3]) hat die aus Amidoguanidin darstellbaren Triazole ausführlicher bearbeitet. Ausser den bereits von Thiele und Heidenreich dargestellten Amidomethyltriazol hat Manchot durch Anwendung von Ameisensäure das Amidotriazol und durch Anwendung von Oxalsäure die Amidotriazolcarbonsäure erhalten. Amidomethyltriazol, sowie Amidotriazol entstanden aus den Nitraten von Acetyl- und Formylamidoguanidin durch Soda nach der allgemeinen Gleichung:



Die Ringbildung findet also schon sehr leicht statt, denn Amidoguanidin ist, wie auch Dralle[4]) und Bihan[5]) gezeigt haben, sehr befähigt, ringförmige Kondensationsprodukte zu liefern.

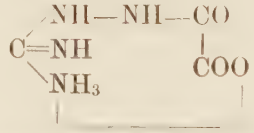
Zuerst wird in oben genannten Verbindungen die Salpetersäure durch das Alkali abgespalten, während die dadurch in Freiheit gesetzten Basen sofort unter Wasserabspaltung in die Triazolverbindungen übergehen.

Bei dem Oxalylamidoguanidin ist der Verlauf etwas anders. In wässriger Lösung kann man dasselbe kochen, ohne dass Triazolbildung

---

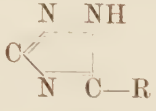
1) Berichte XXVIII, 946.
2) Berichte XXVI, 2598.
3) Dissertation, München 1895.
4) 5) Dissertationen, München 1894.

erfolgt; trägt man es jedoch in Sodalösung ein und erwärmt einige Zeit, so tritt bald Ringschluss ein. Manchot schloss daraus, dass in dem Oxalylamidoguanidin keine freie Base, sondern ein der Sulfanilsäure entsprechendes inneres Salz von der Formel:

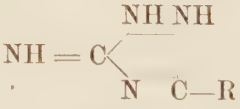


vorläge. Das Carboxyl vertritt hier die Stelle der Salpetersäure in den beiden zuerst genannten Verbindungen. Ein Beweis für diese Ansicht ergibt sich daraus, dass er selbst aus Amidoguanidinnitrat eine von Salpetersäure freie Oxalylverbindung erhielt.

Bei den aus Amidoguanidin hergestellten Fünfringen sind zwei verschiedene Fälle möglich. Entweder es bilden sich die erwähnten Triazole oder es bilden sich Imidotriazoline:

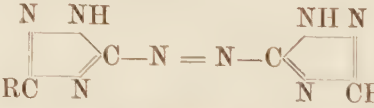


Triazole



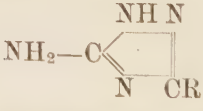
Triazoline

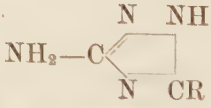
Allein durch die Bildung der betreffenden durch Oxydation erhaltenen Azokörper, die die allgemeine Formel

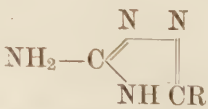


besitzen, sowie durch ihre Fähigkeit, sich diazotieren zu lassen, ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass die vorliegenden Verbindungen eine Amidogruppe enthalten.

Von diesen Triazolen selbst können drei Isomere auftreten, je nach der Stellung des Wasserstoffatoms der Imidgruppe. Die drei Formeln



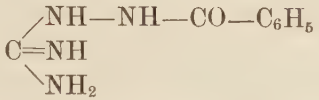




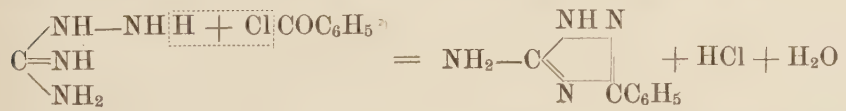
sind gleichberechtigt. Das Imidwasserstoffatom befindet sich in labilem Zustande. Betrachtungen über diesen Fall sind von Knorr[1]) bei seinen Pyrrazolderivaten, sowie von Thiele bei den Tetrazolverbindungen angestellt worden.

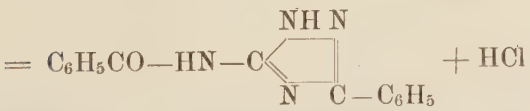
1) Annalen 279, 188.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Thiele habe ich unter dessen Leitung das Verhalten des Amidoguanidins gegen Benzoylchlorid untersucht und sollen die bei diesen Untersuchungen gefundenen Resultate in dieser Arbeit niedergelegt werden. Analog den alkylierten Derivaten des Amidoguanidins hoffte ich durch Einwirkung von Benzoylchlorid zu einem Benzoylderivat desselben zu gelangen von der Formel:

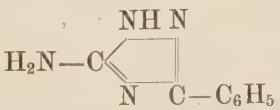


Höchst wahrscheinlich bildet sich auch dieses Benzoylderivat. Da aber die Reaktion in alkalischer Lösung vorgenommen wird, so tritt auch hier wie bei den betreffenden Verbindungen, die Reste der Fettreihe substituiert enthalten, Ringbildung ein, indem das Wasserstoffatom der NH-Gruppe, sowie ein Wasserstoffatom der —NH—NH-Gruppe mit dem Sauerstoff des Benzoylrestes als Wasser austreten. Nun geht die Reaktion weiter. Das Benzoylchlorid wirkt nun auf ein Wasserstoffatom der Amidogruppe ein und es bildet sich das Benzoylamidophenyltriazol. Die Reaktion verläuft also in zwei Phasen:





Durch Abspaltung der Benzoylgruppe durch Alkali gelangt man sodann zum Amidophenyltriazol:



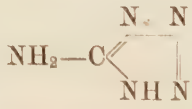
Eine von Bladin beschriebene Amidophenyltriazolcarbonsäure unterscheidet sich von den Verbindungen vorliegender Art dadurch, dass bei derselben die Amidogruppe im Phenylrest sitzt, während bei

meinen Körpern die Amidogruppe direkt an einem Kohlenstoffatom des Triazolringes selbst auftritt.

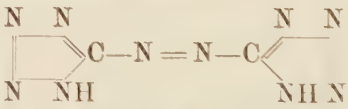
Amidophenyltriazol ist eine sehr schwache Base. Es bildet Salze mit Säuren und mit Basen. Gegenüber den entsprechenden Alkylverbindungen zeichnet es sich aus durch seine grössere Beständigkeit. Auch sind seine Derivate leichter in krystallisiertem Zustande zu erhalten.

Während die Amidotriazole, die durch Alkyle der aliphatischen Reihe substituiert sind, beim Erhitzen mit Säuren im Einschlussrohr die charakteristischen Spaltungsprodukte, z. B. Amidomethyltriazol Hydrazinsalz, Kohlensäure, Ammoniak und Essigsäure ergeben, wurde das Amidophenyltriazol selbst nach dem Erhitzen über 250° als Salz der angewendeten Säure wieder unverändert zurückerhalten.

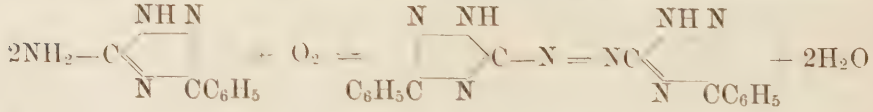
Die Azolringe zeigen mit den Benzolringen manche Ähnlichkeiten. Sie lassen sich in Form ihrer Amidoverbindungen durch Oxydation ziemlich leicht in Azoverbindungen überführen. Es erinnert diese Reaktion an die Überführung des Anilins in Azobenzol, die jedoch nur wenig glatt verläuft, weil dabei hauptsächlich der Benzolkern angegriffen wird, während die Azolringe sich beständiger erweisen. So hat z. B. Thiele[1]) aus einem andern Azolringe, nämlich aus der Amidotetrazotsäure:



durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in sehr stark alkalischer Lösung Salze des Azotetrazols erhalten:

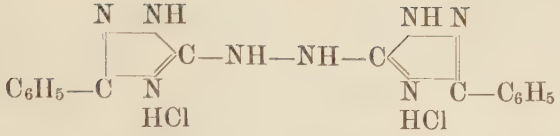


Bei der Oxydation in alkalischer Lösung liefert Amidophenyltriazol ebenso wie die betreffenden Amidotriazole, die durch Alkyle der aliphatischen Reihe substituiert sind, das entsprechende Azophenyltriazol:



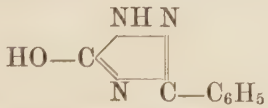
Durch Reduktion dieser Azokörper entstehen die zugehörigen Hydrazoverbindungen in Form ihrer salzsauren Salze:

1) Berichte XXVI, 2645.

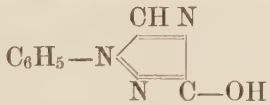


Salzsaures Hydrazophenyltriazol.

Ebenso wie die von Manchot bearbeiteten Amidotriazole lässt sich auch Amidophenyltriazol diazotieren. Die Reaktion verläuft sehr langsam. Dass wirklich Diazoverbindung entsteht, zeigen die betreffenden Verbindungen, die man mit Dimethylanilin sowie mit β-Naphtylamin erhält. Ausserdem wurde beim Kochen der diazotierten Lösung ein Oxyphenyltriazol erhalten:

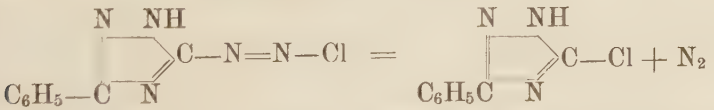


Ein isomerer Körper, das (1)-Phenyl-(3)-oxy-1 . 2 . 4-triazol:



ist von Widmann[1]) dargestellt worden.

Die Diazoverbindung des Amidophenyltriazols zeichnet sich auch dadurch aus, dass sie die Diazogruppe analog der Sandmeyer'schen Reaktion ausserordentlich leicht gegen Chlor austauscht. Manchot hat bereits auf diese Eigentümlichkeit seiner Amidotriazole aufmerksam gemacht. Bei dem Amidophenyltriazol ist dieser Austausch unter gewissen Bedingungen sogar quantitativ:

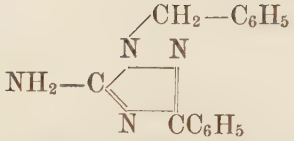


Auch in dieser Verbindung ist das Chlor ziemlich fest gebunden und lässt sich mit Silbernitrat nicht direkt nachweisen.

Ein Versuch, aus der Diazoverbindung vermittels Zinnchlorür und Salzsäure das Hydrazin darzustellen, führte nicht zu dem gewünschten Resultate.

Eine Vereinigung von Benzylchlorid mit Amidophenyltriazol lieferte ein benzyliertes Derivat, das aber merkwürdigerweise den Benzylrest an Stelle des Imidwasserstoffatoms im Triazolring enthielt, denn die entstandene Verbindung war noch diazotierbar:

1) Berichte XXVI, 2612.



Einen ähnlichen Fall haben Thiele und Ingle[1]) bei der Amidotetrazolsäure beobachtet. Als sie dieselbe mit Benzylchlorid und Soda unter Zusatz von Wasser und Alkohol kochten, erhielten sie das α-Monobenzylamidotetrazol, bei dem auch der Benzylrest in den Kern substituierend eingetreten war.

Auch die Nitrierung des Amidophenyltriazols wurde ausgeführt. Von den drei möglichen Fällen des Eintritts der Nitrogruppe war der wahrscheinlichste der, dass die Nitrogruppe in den Phenylkern gehen würde. Einen ähnlichen Fall hatte schon Bihan[2]) bei der Nitrierung des Benzalamidoguanidins beobachtet. Er erhielt hauptsächlich p-Nitroverbindung und nebenbei etwas o-Nitroverbindung, was die bei der Oxydation entstandenen Nitrobenzoesäuren bewiesen.

Bei dem Amidophenyltriazol trat die Nitrogruppe ebenfalls in den Benzolkern ein und zwar in p-Stellung, denn bei der Oxydation des gebildeten Nitrophenylamidotriazols entstand p-Nitrobenzoesäure.

Wäre die Nitrogruppe, wie es beim Amidoguanidin der Fall ist, in die Amidogruppe eingetreten, so wäre man durch Reduktion der entstandenen Nitroamidoverbindung wohl leicht zu dem betreffenden Hydrazin gelangt.

Dass die Nitrogruppe im Triazolkern an Stelle des Imidwasserstoffatoms substituierend eintreten würde, war am unwahrscheinlichsten.

Schliesslich wurde auch versucht, das freie Phenyltriazol darzustellen. Es wurde zu diesem Zwecke die Diazoverbindung mit Alkohol gekocht, ferner wurde Chlorphenyltriazol in aethyl- und amylalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, auch wurde Chlorphenyltriazol mit Natriumamalgam unter verschiedenen Bedingungen behandelt. Es gelang jedoch leider nicht, krystallisierte Körper zu erhalten, da die entstandenen Produkte nur Öle und Schmieren waren.

---

1) Annalen 287, 233 ff.

2) Dissertation, München 1894.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Benzoylamidophenyltriazol.

50 g salzsaures Amidoguanidin werden mit 4 Molekülen = 101,4 g festem Ätzkali in der entsprechenden Menge Wasser gelöst. Sodann werden unter Eiskühlung 2 Moleküle = 127,1 g Benzoylchlorid in einigen Portionen zugegeben. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit und trübt sich allmählich milchig. Nach kurzer Zeit beginnt sich ein gelblicher Niederschlag abzuscheiden. Nun muss gut geschüttelt werden, da sich der Niederschlag sehr gerne zusammenballt und dann nur schwer zu verarbeiten ist. Um die Fällung vollständig zu machen, lässt man, wenn sich der Niederschlag nicht mehr sichtlich vermehrt, die Masse etwa 12 Stunden stehen. Sodann wird filtriert und etwa überschüssiges Benzoylchlorid mit Ligroin weggewaschen. Der Niederschlag ist jetzt gelblichgrün gefärbt. Die Ausbeute kommt der Theorie ungefähr gleich.

Als bestes Lösungsmittel behufs Umkrystallisieren erwies sich verdünnte Essigsäure. In heissem Wasser ist das Produkt nur sehr schwer löslich, auch nimmt die Reinheit der Substanz beim Umkrystallisieren aus Wasser nur wenig zu. Alkohol löst es verhältnismässig leicht beim Kochen, doch scheidet sich die Verbindung daraus beim Erkalten nur schlecht wieder ab.

In verdünnter, kochender Essigsäure löst sich das Produkt fast klar auf. Man muss jedoch eine ziemlich grosse Menge Essigsäure anwenden. Ist Alles gelöst, so filtriert man am besten durch einen Heisswassertrichter. Im Filtrat scheidet sich sofort ein weisser, flockiger Niederschlag ab. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und und die Mutterlauge zum grossen Teil abdestilliert. Auf diese Weise kann noch ein beträchtlicher Teil der Substanz zurückgewonnen werden. Der ganze Niederschlag wird sodann bei etwa 95° getrocknet. Der Schmelzpunkt des getrockneten Körpers lag dann bei 230° bis 231°.

Um den Körper für die Analyse vollkommen rein zu bekommen, wurde er nochmals aus kochendem Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des getrockneten Körpers änderte sich dabei fast gar nicht mehr.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2143 g Substanz ergaben 0,0930 g Wasser und 0,5346 g Kohlensäure.

0,1672 g Substanz lieferten bei 15,5° und 718 mm Druck 32,00 ccm Stickgas.

II. 0,2501 g Substanz ergaben 0,1116 g Wasser und 0,6725 g Kohlensäure.

Berechnet für Benzoylamidophenyltriazol $C_{15}N_4H_{12}O$:		Gefunden: I.	II.
H	4,55	4,82	4,96
C	68,18	68,04	68,42
N	21,21	21,00	—

In das alkalische Filtrat von dem Niederschlag durch Benzoylchlorid wurde dann Kohlensäure eingeleitet, um etwa unverändertes Amidoguanidin als schwerlösliches Bicarbonat zu fällen. Bei gut verlaufenem Prozesse schied sich jedoch fast nie oder nur sehr wenig Amidoguanidinbicarbonat ab.

Darstellung von Amidophenyltriazol aus Benzoylamidophenyltriazol.

50 g Benzoylamidophenyltriazol werden mit 4 Molekülen = 42,4 g festem Ätzkali in Wasser gelöst und etwa 48 Stunden in einem kupfernen Behälter mit aufgesetztem Rückflusskühler gekocht. Glasgefässe eignen sich nicht dazu, da sie durch die starke Kalilauge sehr angegriffen und oft zerstört werden. Die ganze Masse löst sich beim Kochen zu einer hellgefärbten Flüssigkeit auf, die im Anfang sehr stark schäumt. Nach etwa zweitägigem Kochen versetzt man eine Probe der Flüssigkeit mit Salzsäure und sieht zu, ob der entstandene Niederschlag sich klar in Äther löst. Ist dieses der Fall, ist also der abgeschiedene Niederschlag lediglich Benzoesäure, so kann die Verseifung als beendet betrachtet werden. Das salzsaure Salz des Benzoylamidophenyltriazols ist nämlich in Äther nicht löslich. Ist die Verseifung beendet, so filtriert man den Gefässinhalt ab und leitet in denselben einen lebhaften Strom von Kohlensäure ein. Es scheidet sich dabei allmählich ein gelblichweisser Niederschlag ab, der aus

Amidophenyltriazol besteht. Derselbe wird in heissem Wasser gelöst und mit wenig Tierkohle gekocht. Beim Erkalten beginnen sich allmählich feine, weisse Nädelchen abzuscheiden, die sich rasch vermehren. Nach beendeter Krystallisation werden dieselben abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, schliesslich bei 95° getrocknet. Der Schmelzpunkt blieb nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 188° konstant. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2518 g Substanz ergaben 0,1181 g Wasser und 0,5500 g Kohlensäure.

0,1467 g Substanz lieferten bei 19,5° und 721 mm Druck 47,00 ccm Stickgas.

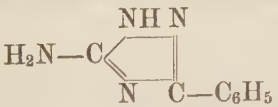
Berechnet für $C_8N_4H_8$:		Gefunden:
H	5,00	5,21
C	60,00	59,57
N	35,00	34,77

Die Ausbeute bei der Verseifung des Benzoylamidophenyltriazols betrug etwa 30—40% der Theorie. Es scheint dabei eine Zersetzung nebenbei einzutreten, da sich Ammoniak und Kohlensäure nachweisen lassen. Diese Zersetzung rührt wohl von Verunreinigungen des rohen Benzoylamidophenyltriazols her, denn Amidophenyltriazol selbst wird beim Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt.

Man kann das Amidophenyltriazol auch auf folgende Weise gewinnen: wenn die Verseifung beendet und die Flüssigkeit erkaltet ist, fügt man Salzsäure bis zur sauren Reaktion zu und verdampft zur Trockne. Sodann extrahiert man den Rückstand wiederholt mit Äther zur Entfernung der darin sehr leicht löslichen Benzoesäure. Zurück bleibt alsdann das salzsaure Salz des Amidophenyltriazols, das dann in heissem Wasser gelöst wird. Auf Zusatz von Ammoniak und schwefelsaurem Ammon scheidet sich alsdann das Amidophenyltriazol in bräunlich gefärbten Flocken ab, die durch Behandeln mit Tierkohle die oben erwähnten feinen, weissen Nädelchen liefern.

Vorzuziehen ist jedoch die zuerst erwähnte Methode mittels Fällung durch Kohlensäure.

Eigenschaften des Amidophenyltriazols.



In heissem Wasser ist es ziemlich leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Die Reaktion der wässrigen Lösung ist neutral.

In absolutem Alkohol ist es beim Erwärmen leicht löslich. In Sprit löst es sich schon in der Kälte.

In Äther, sowie in Benzol und in Ligroin ist es selbst beim Kochen nur sehr wenig löslich. In Aceton dagegen löst es sich namentlich beim Erwärmen sehr leicht auf.

In Ammoniak ist es leicht löslich. Beim Stehen krystallisiert es wieder aus.

In starker Kalilauge löst es sich beim Erwärmen sehr leicht auf. In verdünnter Kalilauge ist es sehr leicht löslich und wird dann durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Ganz quantitativ ist die Fällung durch Kohlensäure nicht. Der in den alkalischen Mutterlaugen gelöst bleibende Teil kann jedoch in Form des sehr schwer löslichen Nitrates wiedergewonnen werden. Kocht man Amidophenyltriazol mit starker Kalilauge, so lässt sich kein Ammoniak nachweisen.

Mit Metallsalzen gibt Amidophenyltriazol Niederschläge. So bildet es mit Kupfervitriol einen grünen, mit Nickelsulfat einen hellgrünen, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. Eisenchlorid bewirkt keine Veränderung. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert. Da Amidophenyltriazol zugleich Base und Säure ist, so gibt es mit Basen und mit Säuren Salze, deren wichtigste weiter unten beschrieben werden sollen.

Spaltung des Amidophenyltriazols.

Einige Gramm Amidophenyltriazol wurden mit überschüssiger, reiner Salzsäure während mehrerer Stunden im Einschlussrohr auf 230° bis 250° erhitzt. Es waren jedoch keine Spaltungsprodukte nachzuweisen, es fand sich nur das salzsaure Salz des Amidophenyltriazols vor. Dasselbe Ergebnis wurde erzielt, als Amidophenyltriazol mit gleichen Teilen reiner Schwefelsäure und Wasser auf 200° erhitzt wurde. Es fand sich danach als Sulfat vor. Hydrazinderivate, die auf eine Spaltung hindeuten würden, waren nicht aufzufinden.

Amidophenyltriazolchlorhydrat.

$C_8N_4H_8 . HCl$.

Es fällt beim Erkalten einer heissen, mit Salzsäure versetzten Lösung des Amidophenyltriazols. In Wasser ist es leicht löslich, selbst in der Kälte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 252°.

0,3737 g Substanz ergaben 0,2676 g AgCl.

Berechnet für $C_8N_4H_8 . HCl$:		Gefunden:
Cl	18,07	17,72

Amidophenyltriazolsulfat.

$(C_8N_4H_8)_2 . H_2SO_4$.

Es fällt beim Ansäuern der heissen Lösung des Amidophenyltriazols mit Schwefelsäure und ist ein krystallinischer Körper von weisser Farbe. Es ist ein neutrales Salz, das in heissem Wasser ziemlich löslich ist.

0,3031 g Substanz ergaben 0,1646 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_8N_4H_8)_2 . H_2SO_4$:		Gefunden:
S	7,66	7,46

Amidophenyltriazolpikrat.

$C_8N_4H_8 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

1 g Amidophenyltriazol wurde in heissem Wasser gelöst und dann die berechnete Menge Pikrinsäurelösung zugesetzt. Es fiel sofort ein dicker, gelber Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisiert, lange, gelbe Nadeln lieferte.

0,1089 g Substanz ergaben bei 14° und 721 mm Druck 24,5 ccm Stickgas.

Berechnet für $(C_8N_4H_8)C_6H_2(NO_2)_3OH$:		Gefunden:
N	25,19	25,09

Amidophenyltriazolnitrat.

$C_8N_4H_8 . HNO_3$.

Es fällt beim Zusatz von Salpetersäure zur Lösung von Amidophenyltriazol. Der Niederschlag wurde mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und im Vacuumexsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es ist von weisser Farbe, sein Schmelzpunkt liegt bei 208°. Es ist so ziemlich das schwerstlösliche Salz des Amidophenyltriazols.

0,1256 g Substanz ergaben bei 14° und 721 mm Druck 35,7 ccm Stickgas.

Berechnet für $C_8N_4H_8 . HNO_3$:		Gefunden:
N	31,39	31,70

Amidophenyltriazolsilber.

$C_8N_4H_7 . Ag$.

Der Imidwasserstoff des Amidophenyltriazols ist leicht ersetzbar durch Metalle. Charakteristisch ist das Silbersalz. Es fällt beim

Versetzen einer heissen, wässrigen Lösung von Amidophenyltriazol mit Silbernitrat direkt aus. Es muss mit kaltem Wasser ausgewaschen werden, denn mit heissem Wasser zersetzt es sich teilweise wieder. In verdünnter Salpetersäure ist es leicht löslich, nach einiger Zeit krystallisiert dann aus der Lösung Nitrat aus. In Ammoniak ist es in der Kälte unlöslich, beim Kochen löst es sich etwas. Da das Salz beim Erhitzen verpufft, so wurde es auf dem Wasserbade mit Schwefelammonium abgeraucht und dann im Wasserstoffstrome bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0,1593 g Substanz ergaben 0,0648 g Silber.

Berechnet für $C_8N_4H_7Ag$:		Gefunden:
Ag	40,45	40,68

Amidophenyltriazolplatinchlorid.

$(C_8N_4H_8 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Setzt man der Lösung des salzsauren Amidophenyltriazols Platinchlorid zu, so fällt das Platinsalz in gelben Krystallen aus. Beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure verliert das Salz sein Krystallwasser. Eine Analyse des getrockneten, gewichtskonstanten Salzes ergab folgende Resultate:

0,2375 g Substanz ergaben 0,0633 g Platin.

0,1512 g Substanz lieferten bei 22° und 720 mm Druck 22,2 ccm Stickgas.

Berechnet für $(C_8N_4H_8 . HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	26,64	26,65
N	15,36	15,73

Die Analyse des lufttrockenen, wasserhaltigen Salzes ergab:

0,2330 g Substanz lieferten 0,0588 g Platin.

0,2904 g Substanz lieferten bei 21° und 722 mm Druck 38,6 ccm Stickgas.

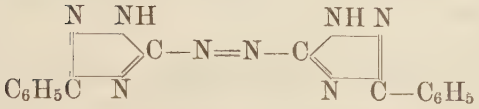
0,4882 g Substanz verloren 0,0233 g Wasser.

Berechnet für $(C_8N_4H_8 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$:		Gefunden:
Pt	25,39	25,24
N	14,63	14,36
H_2O	4,70	4,77

Oxydation von Amidophenyltriazol.

Azophenyltriazol.

$C_{16}N_8H_{12}$



2 g Amidophenyltriazol werden mit 4 Molekülen = 2,8 g festem Atzkali in Wasser gelöst und dann in die Lösung bei Wasserbadtemperatur gepulvertes Kaliumpermanganat bis zur dauernden Grünfärbung zugegeben. Darauf wird noch einige Zeit erwärmt und nach Entfernung des überschüssigen Permanganats durch Alkohol filtriert und mit heissem Wasser der Braunstein gut ausgewaschen. Das intensiv gelb gefärbte Filtrat liefert auf Zusatz von Salzsäure einen gelben Niederschlag. Zur Reinigung wird derselbe in Ammoniak gelöst und mit Kohlensäure wieder ausgefällt. Sodann wird er bei etwa 140° zur Gewichtskonstanz getrocknet, da er sehr leicht Feuchtigkeit zurückhält. Der Körper ist alsdann in reinem Zustande von citronengelber Farbe. Sein Schmelzpunkt ist ein sehr hoher, denn man kann ihn auf 250° erhitzen, ohne dass er schmilzt. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt er zuerst und verkohlt dann. Eine Analyse ergab folgende Resultate:

0,1259 g Substanz ergaben 0,0449 g Wasser und 0,2780 g Kohlensäure.

0,0775 g Substanz ergaben bei 21° und 713 mm Druck 25,8 ccm Stickgas.

0,1507 g Substanz lieferten bei 19° und 720 mm Druck 49,8 ccm Stickgas.

Berechnet für $C_{16}N_8H_{12}$:		Gefunden:	
H	3,79	3,96	
C	60,76	60,52	
N	35,44	35,34	35,51

Azophenyltriazol ist leicht löslich in Alkalien und in Ammoniak. In konzentrierter Schwefelsäure ist es leicht löslich, in konzentrierter Salzsäure ziemlich schwer löslich und wird aus beiden Säuren durch Wasser wieder ausgefällt.

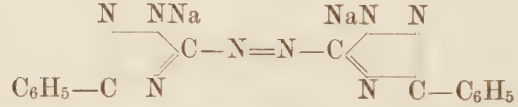
Das Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung des Azophenyltriazols durch ammoniakalische Silberlösung in braunen Flocken

aus. In Salpetersäure ist es unlöslich, beim Kochen mit derselben ändert es ein wenig seine Farbe.

Das Kupfersalz ist hellgrün. Es fällt aus der ammoniakalischen Lösung des Azophenyltriazols durch Kupfernitrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure aus.

Azophenyltriazolnatrium.

$C_{16}N_8H_{10}.Na_2$



Azophenyltriazolnatrium scheidet sich in orangegelben Flocken ab, wenn man Azophenyltriazol mit 2 Molekülen festem Ätznatron in heissem Wasser löst. In Wasser ist es leicht löslich, auch in der Kälte.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

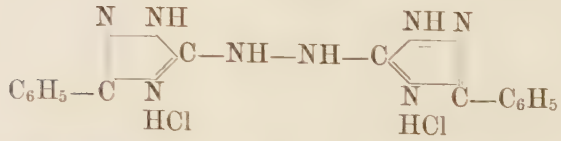
0,0901 g Substanz ergaben 0,0342 g Na_2SO_4.
0,1359 g Substanz ergaben 0,0526 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{18}N_8H_{10}Na_2$:		Gefunden:	
Na_2	12,78	12,29	12,54

Versuche das Azophenyltriazolnatrium mit Diazobenzolchlorid zu kuppeln, führten nicht zu dem gewünschten Resultate. Die entstandenen Produkte enthielten fast nur Schmieren, so dass es nicht möglich war, aus ihnen einen reinen Körper isolieren zu können.

Salzsaures Hydrazophenyltriazol.

$C_{16}N_8H_{14} + 2HCl$



2 g Azophenyltriazol wurden mit einer salzsauren Lösung, die etwas mehr als die berechnete Menge Zinnchlorür enthielt, gekocht. Das Azophenyltriazol färbte sich zunächst weiss und löste sich dann klar in der Flüssigkeit auf. Nun wurde filtriert. Beim Erkalten der heiss filtrierten Lösung schieden sich weisse Kryställchen ab. Die-

selben waren, wie sich bei näherer Untersuchung zeigte, vollständig frei von Zinn. Ihr Schmelzpunkt lag bei 225°. Es war das salzsaure Salz der Hydrazoverbindung. Der Körper ist äusserst leicht zersetzlich und oxydiert sich in feuchtem Zustande fast momentan an der Luft. Die Reinigung desselben war daher mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Selbst beim Trocknen im Wasserstoffstrom bei etwa 95° zersetzte er sich teilweise. Eine Analyse dieses zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers ergab die unten folgenden Daten, die auf das Salz mit einem Molekül Salzsäure, wenigstens annähernd, stimmen. Eine zweite Portion des Körpers, die mit wenig Wasser gewaschen im Vacuumexsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure etwa drei Wochen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, lieferte ebenfalls annähernde Resultate, die auf das Salz mit einem Molekül Salzsäure hinweisen.

I. 0,0888 g Substanz ergaben 0,0382 g Wasser.

0,0588 g Substanz lieferten bei 11° und 726 mm Druck 16,3 ccm Stickgas.

0,0906 g Substanz ergaben 0,0420 g AgCl.

II. 0,1526 g Substanz ergaben 0,0661 g Wasser und 0,2991 g Kohlensäure.

0,1081 g Substanz lieferten bei 11° und 711 mm Druck 30,7 ccm Stickgas.

0,3150 g Substanz ergaben 0,1076 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}N_8H_{14}.HCl$:		Gefunden:	
		I.	II.
H	4,23	4,78	4,81
C	54,16	—	53,46
N	31,59	31,55	31,65
Cl	10,01	11,47	8,45

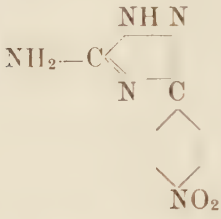
Andere Analysen einer frisch bereiteten, möglichst rasch zur Analyse gebrachten Substanz liessen erkennen, dass der Körper ursprünglich mit zwei Molekülen Salzsäure krystallisiert. Eines der beiden salzsauren Salze in völlig reinem Zustande zu erhalten, gelang leider nicht.

In salzsäurehaltigem Wasser ist Hydrazophenyltriazolchlorhydrat beim Kochen leicht löslich. Bei Zugabe von ganz wenig Alkali färbt es sich sofort wieder gelb wie die ursprüngliche Azoverbindung. Eisenchlorid oxydiert es ebenfalls momentan. Mit Fehling'scher Lösung oder mit Kupfernitrat entstehen braunschwarze Fällungen.

Nitrieren des Amidophenyltriazols.

p-Nitrophenyl-amidotriazol.

$C_8N_5H_7O_2$



5 g Amidophenyltriazolnitrat, die gut getrocknet sein müssen, werden in reine, konzentrierte Schwefelsäure in kleinen Portionen eingetragen. Es hängt sehr davon ab, nur mit ganz trockenem Material zu arbeiten, da sonst keine klare Lösung entsteht. Diese Lösung giesst man, nachdem sie noch einige Zeit gestanden hat, auf Eiswasser, wobei sich sofort ein weisser, flockiger Niederschlag, der einen schwachen Stich ins Gelbe hat, abscheidet. Dieser Niederschlag ist, wie die Untersuchung ergab, das Sulfat des Nitrophenylamidotriazols. In Alkalien ist es mit tief rotgelber Farbe löslich. Zum Freimachen der Nitroverbindung wurde das Sulfat in Soda gelöst, worin es sich beim Kochen ziemlich leicht auflöst. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nädelchen ab, die aus heissem Wasser umkrystallisiert werden können. Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant bei 280°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0898 g Substanz lieferten bei 13° und 720 mm Druck 27,6 ccm Stickgas.

0,1053 g Substanz lieferten bei 13° und 712 mm Druck 32,6 ccm Stickgas.

Berechnet für $C_8N_4H_7NO_2$:	Gefunden:	
N 34,15	34,38	34,25

Um zu bestimmen, wo die Nitrogruppe eingetreten sei, wurde das Nitrophenylamidotriazol in schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat gekocht und dann vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert. Etwa überschüssiges Permanganat wurde mit schwefliger Säure entfärbt. Beim Erkalten scheiden sich gelblichweisse Nadeln ab, ein Gemenge von Nitrobenzoesäure mit noch unverändertem Nitrophenylamidotriazol. Zur Reinigung wurde das Gemenge

einigemale mit kalter Sodalösung ausgezogen, worin die Nitrobenzoesäure leicht löslich ist. Im Filtrate wurde dann die Nitrobenzoesäure mit Salzsäure wieder ausgefällt. Sie war nach mehrmaligem Umkrystallisieren von gelblichweisser Farbe und zeigte den Schmelzpunkt 236°. Es lag also p-Nitrobenzoesäure vor. Dieselbe wurde noch durch folgende ihr zukommenden Merkmale identifiziert.

1. Der Methylester schmolz bei 95°.

2. 0,2514 g Substanz verbrauchten bei der Titration 14,9 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge. Berechnet waren 15,05 ccm.

3. 0,5968 g Substanz ergaben bei 20° und 715 mm Druck 47,3 ccm Stickgas.

Berechnet für $C_6H_4.COOH.NO_2$:	Gefunden:
N 8,38	8,52

p-Nitrophenylamidotriazolnitrat.

$C_8N_4H_7.NO_2.HNO_3$

Dasselbe entsteht, wenn man die heisse, wässrige Lösung der Base mit Salpetersäure versetzt. Die ursprünglich gelbe Farbe geht dabei in Weiss über. Beim Erkalten krystallisiert ein weisser Körper aus. Derselbe scheint sich jedoch beim Auswaschen mit Wasser wieder zu zersetzen, indem er sich wieder gelblich zu färben beginnt. Er wurde daher direkt abgesaugt und im Vacuumexsiccator auf Thon über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 226°.

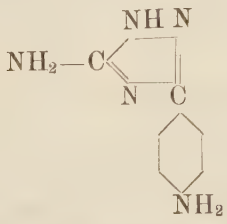
Die Analyse ergab:

0,1491 g Substanz lieferten bei 9° und 716 mm Druck 41,6 ccm Stickgas.

Berechnet für $C_8N_4H_7NO_2HNO_3$:	Gefunden:
N 31,34	31,59

p-Amidophenylamidotriazol.

$C_8N_4H_7NH_2 + H_2O$



p-Nitrophenylamidotriazol wird in salzsaurer Lösung mit Zinn behandelt. Beim Kochen löst sich der Körper vollständig farblos auf.

Dampft man nun die Lösung auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich weisse Blätter des Zinndoppelsalzes des Amidophenylamidotriazols ab. Man verdampft vollständig zur Trockne, damit die überschüssige Salzsäure zum grössten Teile verjagt wird, und nimmt den Rückstand in heissem Wasser auf, worin er ziemlich leicht löslich ist. Darauf fällt man das Zinn durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig aus und versetzt das Filtrat mit Sodalösung. Nach einiger Zeit scheidet sich sodann die freie Base in feinen Nädelchen ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren unter Zuhilfenahme von Tierkohle sind die Nädelchen glänzend weiss und zeigen den konstanten Schmelzpunkt bei 214°.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgendes Resultat:

0,3098 g Substanz ergaben 0,1602 g Wasser und 0,5663 g Kohlensäure.

0,1518 g Substanz lieferten bei 14° und 712 mm Druck 50,2 ccm Stickgas.

0,1163 g Substanz lieferten bei 14° und 713 mm Druck 38,6 ccm Stickgas.

Berechnet für $C_8N_4H_7NH_2 + H_2O$:		Gefunden:	
H	5,69		5,75
C	49,74		49,85
N	36,27	36,41	36,59

Behufs Bestimmung des Krystallwassers wurde die lufttrockene Substanz bei 104° mehrere Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Wasserbestimmung ergab:

0,2334 g Substanz verloren 0,0221 g Wasser.

Berechnet für $C_8N_4H_7NH_2 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	9,33	9,47

Eine Stickstoffbestimmung der entwässerten Base ergab:

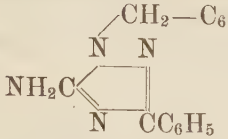
0,0997 g Substanz lieferten bei 14° und 714 mm Druck 36,2 ccm Stickgas.

Berechnet für $C_8N_4H_7NH_2 + H_2O$:		Gefunden:
N	40,00	40,09

Die wässrige Lösung der Base reagiert neutral.

Ein Silbersalz fällt aus der wässrigen Lösung als weisser Niederschlag, der leicht löslich ist in Salpetersäure. Das Pikrat bildet lange gelbe Nadeln.

Benzylverbindung des Amidophenyltriazols.



5 g Amidophenyltriazol wurden mit 1 Molekül = 4 g Benzylchlorid in einem weiten Reagensglase am Rückflusskühler gekocht. Das Amidophenyltriazol löst sich allmählich in dem Benzylchlorid und es entsteht eine lichtbraun gefärbte Flüssigkeit. Man kocht so lange, bis die Salzsäureentwicklung nachlässt und bringt dann die Masse in heisses Wasser. Es scheidet sich dabei eine zähflüssige, gelbliche Masse ab. Sodann treibt man das etwa überschüssige Benzylchlorid im Dampfstrom ab, wobei die abgeschiedene zähe Masse zum grössten Teil gelöst wird. Die Lösung reagiert sauer durch die frei gewordene Salzsäure. Von dem ungelöst gebliebenen Harz filtriert man ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniak, um die Base frei zu machen. Es scheidet sich dabei ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der jedoch mitunter zuerst als Öl ausfällt und dann krystallinisch wird. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, liefert die Base gut ausgebildete, farblose Prismen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzpunkt 172° zeigen, aber schon bei 168° zu schmelzen beginnen. Die entstandene Benzylverbindung ist noch diazotierbar. Es ist also im Triazolring das Imidwasserstoffatom ersetzt worden. Beim Kochen von Amidophenyltriazol mit Benzylchlorid tritt nebenbei auch geringe Zersetzung ein, indem sich Chlorammonium bei dem Reaktionsprodukt nachweisen lässt. Der in der heissen, wässrigen Lösung enthaltene Körper ist das salzsaure Salz, das sehr leicht ölig ausfällt und nur schwer zum Krystallisieren zu bringen ist.

Die Analyse der freien Base lieferte folgendes Resultat:

0,2072 g Substanz ergaben bei 10° und 717 mm Druck 41,2 ccm Stickgas.

0,1270 g Substanz ergaben bei 10° und 720 mm Druck 25,5 ccm Stickgas.

0,1008 g Substanz lieferten 0,0577 g Wasser und 0,2638 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{15}N_4H_{14}$:		Gefunden:	
H	5,60		6,36
C	72,00		71,37
N	22,40	22,45	22,76

Diazotierung des Amidophenyltriazols.

Je nach der Verschiedenheit des Verfahrens erhält man hier verschiedene Produkte.

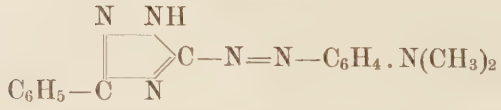
Diazotiert man das salzsaure Salz des Amidophenyltriazols in der gewöhnlichen Weise, und nimmt man diese Operation in ziemlich verdünnter Lösung vor, so merkt man nur eine schwache Gelbfärbung. Die Diazotierung geht ziemlich langsam von statten, so dass man selbst nach längerem Stehen der Lösung noch freie salpetrige Säure nachweisen kann.

Nimmt man die Diazotierung in konzentrierter wässriger Lösung vor, so beginnt sich die Flüssigkeit allmählich zu trüben und es scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab. Derselbe verpufft in getrocknetem Zustande ziemlich heftig beim Erhitzen. Einmal explodierte er beim Zerreiben in der Reibschale, ein anderesmal zertrümmerte er die Verbrennungsröhre beim Beginne des Erhitzens. Die erhaltenen Analysenresultate stimmten unter sich ziemlich überein und wiesen auf ein Gemenge von freier Diazoverbindung mit Diazoamidoverbindung [1]) hin. Kocht man diesen gelben Körper mit Wasser aus, so geht ein Teil in Lösung, der nicht gelöste Teil ist in trockenem Zustande nicht mehr explosiv. Der aus dieser wässrigen Lösung isolierte Körper erwies sich als Oxyphenyltriazol.

Nimmt man die Diazotierung in konzentrierter wässriger Lösung bei Gegenwart von viel überschüssiger Salzsäure vor, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein harziger Körper ab. Filtriert man davon ab und äthert das Filtrat aus, so erhält man Chlorphenyltriazol. Es hat also hierbei ein Austausch der Diazogruppe gegen Chlor stattgefunden.

Dimethylanilinazophenyltriazol.

$C_{16}N_6H_{16}$



1 g salzsaures Amidophenyltriazol wird in der gewöhnlichen Weise diazotiert. Darauf gibt man eine Auflösung von 1 g Dimethylanilin

1) Berechnet für $C_8N_5H_7O + 3C_{16}N_9H_{13}$: Gefunden:

C	56,04	56,95	56,27	56,65
H	3,88	3,88	3,66	3,61
N	37,84	—	37,29	36,32

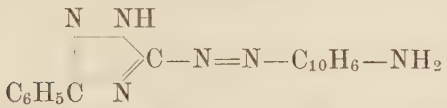
mit 0,789 g Salzsäure (38°) in Wasser zu. Es scheidet sich sofort ein roter Körper ab. Nach einiger Zeit wird filtriert und gut ausgewaschen. Der Niederschlag löst sich sehr leicht in Alkohol, woraus er dann umkrystallisiert wurde. Beim Trocknen über 100° scheint er sich etwas zu zersetzen, denn die Stickstoffanalysen ergaben in diesem Falle immer geringere als die berechneten Resultate. Zur Analyse wurde der Körper einigemale aus Alkohol umkrystallisiert und dann auf Thon im Vacuumexsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1020 g Substanz ergaben bei 20° und 721 mm Druck 27,00 ccm Stickgas.

Berechnet für $C_{16}N_6H_{16}$:	Gefunden:
N 28,77	28,69

β-Naphtylaminazophenyltriazol.

$C_{18}N_6H_{14}$



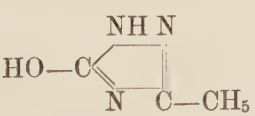
1 g Amidophenyltriazol wird wie oben diazotiert und dann eine Auflösung von 1,1 g salzsaurem β-Naphtylamin zugegeben. Der sich hierbei abscheidende Körper, der etwas heller ist als die entsprechende Dimethylanilinverbindung, wurde mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und erwies sich dann als rein. Er bildet sowohl rote Nädelchen mit metallglänzender Oberfläche als auch metallglänzende Schuppen. Behufs Analyse wurde der Körper bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,0798 g Substanz lieferten bei 11° und 717 mm Druck 18,9 ccm Stickgas.

Berechnet für $C_{18}N_6H_{14}$:	Gefunden:
N 26,75	26,92

Oxyphenyltriazol.

$C_8N_3H_7O$



Kocht man die wässrige, gelbe Lösung, die beim Diazotieren des Amidophenyltriazols entsteht, oder kocht man den aus concentrierter

Lösung beim Diazotieren sich ausscheidenden Körper mit Wasser aus, so erhält man nach dem Filtrieren der heissen Lösung einen gelblich weissen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser fast rein weiss wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 280°.

Die Analyse ergab:

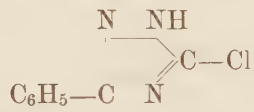
0,1163 g Substanz lieferten bei 18° und 719 mm Druck 27,9 ccm Stickgas.
0,0888 g „ „ „ 17,5° „ 723 mm „ 21,4 ccm „

Berechnet für $C_8N_3H_7O$:	Gefunden:	
N 26,09	26,18	26,52

Ein Silbersalz des Oxyphenyltriazols fällt beim Versetzen der heissen, wässrigen Lösung der Base mit Silbernitrat als voluminöser Niederschlag. Es scheint sich jedoch sehr leicht zu zersetzen, indem die Analysen immer wechselnde Resultate ergaben.

Chlorphenyltriazol.

$C_8N_3H_6.Cl$



Man kann das Chlorphenyltriazol erhalten, wenn man die Diazotierung des Amidophenyltriazols in concentrierter, wässriger Lösung bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Salzsäure vornimmt. Es entstehen jedoch hierbei auch harzige Produkte, die sich nicht zum Krystallisieren bringen lassen. Folgendes Verfahren erwies sich aber als das beste, um aus Amidophenyltriazol direkt Chlorphenyltriazol in befriedigender Ausbeute zu erhalten. 5 g Amidophenyltriazol wurden mit 100 g Wasser und 150 g Salzsäure von etwa 38% in einem Kolben am Rückflusskühler bis zur vollkommenen klaren Lösung gekocht. Alsdann wurde aus einem Tropftrichter ein sehr grosser Ueberschuss einer starken Natriumnitritlösung, etwa 50 ccm, ziemlich rasch zufliessen lassen. Es fand eine sehr stürmische Reaktion statt, es ging salpetrige Säure und gleichzeitig Stickstoff weg. Eine Probe der nun gelblich grün gefärbten Flüssigkeit gab mit alkalischer R-Salzlösung eine intensive Rotfärbung, ein Zeichen, dass Diazotierung stattgefunden hatte. Nach etwa halbstündigem Kochen war die Diazoreaktion verschwunden und der Austausch der Diazogruppe gegen Chlor beendet. Die Lösung wurde sodann von einem in geringer Menge gebildeten Harz abfiltriert. Sie war wasserklar. Nach kurzer Zeit schieden sich beim Erkalten weisse Flocken oder

auch Krystalle ab. Die Mutterlauge wurde ausgeäthert und ihr so das noch in ihr enthaltene Chlorphenyltriazol entzogen. Auf diese Weise kam die Ausbeute der Theorie ungefähr gleich. Aus 5 g Amidophenyltriazol wurden 5,2 g Chlorphenyltriazol erhalten.

Chlorphenyltriazol ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton und in kochendem Benzol. Schwer löslich ist es in Wasser und wurde aus demselben umkrystallisiert. Es bildet rein weisse Krystalle, die sich federartig abscheiden. Es schmilzt bei 181—182° nach vorherigem Zusammensintern.

Die Analyse des im Vacuumexsiccator gewichtskonstant getrockneten Körpers ergab:

0,1511 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,0526 g Wasser und 0,2958 g Kohlensäure.

0,1283 g Substanz lieferten bei 9° und 729 mm Druck 26,4 ccm Stickgas.

0,1283 g Substanz lieferten bei 10° und 707 mm Druck 26,8 ccm Stickgas.

0,1529 g Substanz ergaben 0,1212 g AgCl (nach Carius).

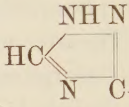
Berechnet für $C_8N_3H_6Cl$:		Gefunden:	
H	3,34	3,87	
C	53,48	53,39	
N	23,39	23,73	23,25
Cl	19,78	19,61	

Das Chloratom ist im Chlorphenyltriazol ziemlich fest gebunden und lässt sich mit Silbernitrat nicht direkt nachweisen. Ein Silbersalz fällt beim Versetzen der heissen, wässrigen Lösung mit Silbernitrat als voluminöser, in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag. Ein Pikrat bildet das Chlorphenyltriazol nicht.

Die Anwendung eines grossen Ueberschusses von Salzsäure ist bei der Darstellung des Chlorphenyltriazols wesentlich. Andererseits muss man jedoch auch dafür sorgen, dass hinreichend Wasser vorhanden ist, um das Amidophenyltriazolchlorhydrat in Lösung zu halten, da sonst beim Diazotieren leicht harzige Produkte in grosser Menge entstehen. Fällt das Chlorphenyltriazol zuerst ölig aus, so schüttelt man am besten die Lösung sofort mit Aether aus, da es aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten sehr leicht krystallinisch erhalten werden kann.

Kupfersalze bewirken ebenso wie Nickelsalze grüne Niederschläge, die in Salpetersäure leicht löslich sind.

Versuche zur Darstellung des freien Phenyltriazols.



Die Versuche, das freie Phenyltriazol zu erhalten, führten nicht zu dem gewünschten Resultate. Amidophenyltriazol wurde in alkoholischer Lösung diazotiert und dann gekocht. Ferner wurde es auf die gewöhnliche Art diazotiert und dann diese Diazolösung direkt in überschüssiges Alkali gegossen, um die Isodiazoform zu erhalten. Diese wurde dann mit Alkohol gekocht, wobei sich allerdings Aldehyd entwickelte. Die schliesslich erhaltenen Produkte waren jedoch solche Schmieren, dass sie nicht zum Krystallisieren zu bringen waren.

Ferner wurde versucht durch Reduktion des Chlorphenyltriazols zum freien Phenyltriazol zu gelangen. Es wurde Chlorphenyltriazol mit Natriumamalgam direkt und auch in essigsaurer Lösung behandelt. Es liess sich in den Lösungen Chlornatrium nachweisen, ein Zeichen, dass Substitution stattgefunden hatte, allein die Endprodukte waren ebenfalls nicht krystallisierende Schmieren.

Schliesslich wurde Chlorphenyltriazol in äthyl- und amyl-alkoholischer Lösung mit einem grossen Ueberschuss von metallischem Natrium reduziert. Hierbei traten, wie es scheint, tiefergreifende Zersetzungen ein, denn es war Ammoniak in reichlicher Menge nachzuweisen. Die Endprodukte waren jedoch die schon oben erwähnten Schmieren neben kleinen Resten von unverändertem Chlorphenyltriazol. Aus Mangel an Ausgangsmaterial mussten weitere Versuche zur Gewinnung des freien Phenyltriazols leider aufgegeben werden.